

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288094

研究課題名(和文) 高強度・形状記憶ソフト&ウェット材料の超高精度自由造形法の確立

研究課題名(英文) Establishment of Super-Fine and Free-Shape Manufacturing of Soft and Wet Materials with High Strength and Shape Memory

研究代表者

古川 英光 (Furukawa, Hidemitsu)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50282827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：世界最高強度DNゲルの合成過程を工夫し、UV照射1回で造形可能になったことから、本研究では高強度ゲルや形状記憶ゲルの3Dプリンティングによる高精度自由造形法を工業へ応用することを最終目標として、下記の3つのテーマ、(I)3Dゲルプリンタによる自由造形ゲルの創製、(II)高延性ゲルや形状記憶ゲルなどによる自由造形ゲルの高強度化と機能化、(III)自由造形ゲルの応用可能性を評価するための人工血管やソフト光学素子の試作、を実施した。

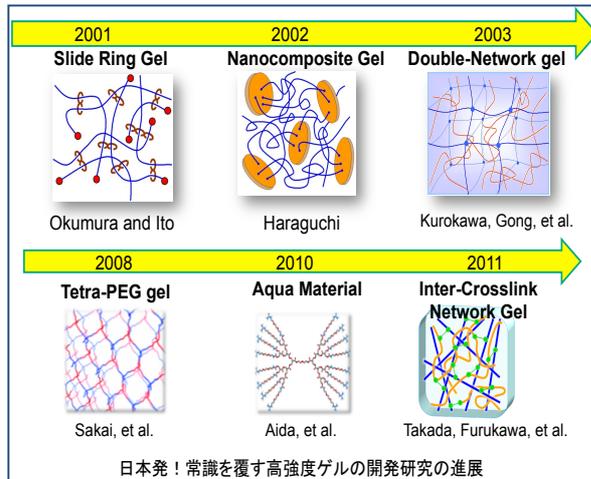
研究成果の概要(英文)：Based on the recent development of simple one-time UV polymerization scheme of high-strength gels, this study is aimed to apply the super-fine and free-shape manufacturing method of 3D printing gel materials with high strength and shape memory to industry. The following 3 themes have been executed: (I) the creation of free-shaping gels by 3D gel printing, (II) the reinforcement and functionalization of the free-shaping gels, and (III) the application of the free-shaping gels.

研究分野：ソフト&ウェット材料工学

キーワード：高分子合成 高分子構造・物性 機械材料・材料力学 ゲル 3Dプリンタ

1. 研究開始当初の背景

【従来の常識を覆す高強度ゲルの開発】 従来の概念を覆す高強度ゲルが相次いで日本が開発され、世界中が注目している(下図)。



架橋点が動く環動ゲル[奥村ら, *Adv. Mater.* (2001)], クレイにより強化されたナノコンポジットゲル[原口ら, *Adv. Mater.* (2002)], そして二重網目構造により世界最高強度を実現したダブルネットワークゲル(略称: DN ゲル)[龔ら, *Adv. Mater.* (2003)]などがある。高強度ゲルは環境や生体に優しい新材料として、医療や福祉分野にブレークスルーをもたらす可能性があり、高強度ゲルに関する研究が一大ブームになりつつある。

【ゲルの構造解析研究の進展】 高分子系の内部構造解析には、散乱による方法が、非常に強力であり、歴史に残る数多くの成果を上げてきている。しかし、ゲルには構造不均一性が不可避に存在するため、散乱を用いるのが困難であった。しかし、長年の取り組みにより、中性子散乱や光散乱によるゲルの構造解析法が確立した。その一つとして、研究代表者が独自に開発した走査型顕微光散乱(略称: SMILS)は、ゲルの構造不均一性による困難を克服して、動的散乱による厳密な解析を可能にした[古川ら, *Phys. Rev. E* (2003)](下図)。



また、SPring-8, SANS-U, SANS-J-II などの高輝度放射光施設の利用環境が整い、高分子ゲルの構造解析を活用した機能性材料開発の機が熟している。

【異方的ゲル化現象の発見と機能性ゲルの

創製】 研究代表者は、準屈曲性のアニオン性高分子電解質 PBDT の存在下で、カチオン性モノマーを用いたゲル化反応を行うと、PBDT の配向とゲル化が連動 (カップリング) して、配向ゲルが生成される現象を発見した [*Adv. Mater.* (2005)]. 研究代表者は、この現象を異方的ゲル化 (Anisotropic Gelation) と名付け、SMILS を活用してその機構を解明した。 [*Macromolecules* (2007)]. そしてこの現象を利用することより、異方性 DN ゲル (A-DN ゲル) の創製に成功した [*Adv. Mater.* (2008)]. A-DN ゲルは世界一伸びるゲルであり、2200%の繰り返し伸長に耐える画期的な高性能ゲルである。これは高強度ゲルの合成と構造解析、さらに力学機能の評価に先端的な研究手法を効果的に組み合わせる独自の研究戦略により、新機能を付加した高強度ゲルを開発できることを実証した最初の例である。

【高強度ゲル接着現象の発見、相互架橋網目構造の創製】 研究代表者は、独自の研究戦略を展開すべく、2009年から山形大学に新しくソフト&ウェットマター工学研究室を立ち上げ、高分子科学と機械工学を融合させた新しいゲル学問分野の開拓を目指して研究を開始した。機械分野での高強度ゲルの応用を目指す上で、簡便な合成法の確立は不可欠である。そこで研究代表者は DN ゲルの簡便な合成法として第1網目ゲルを粉末化することにより、スラリー状のゲル前駆体(プレゲル溶液)を調製し、ゲル前駆体にUV光を照射するだけで高強度ゲルを製造できる画期的な方法の開発に成功した [*Polym. Chem.* (2010)].



ゲル界面の高強度接着にも利用できるこの方法は、高く評価され雑誌の表紙を飾ることになった(右上図)。さらに最近、新規の高強度ゲルの網目構造として相互架橋網目構造(ICN)を提案し、96%超の高含水率と600%の高延性を両立する新規ゲルの開発に成功した [*J. Solid Mech. Mater. Eng.* (2012), 文献24]。ICNの方法論は新しいゲル強化法として展開が可能で、形状記憶ゲルの強化へ適用できることを示すのにも成功している [*Chem. Lett.* (2012)]。

【研究期間内に何をどこまで明らかにしようとするのか】

本研究では、日本がリードする高強度ゲルの技術を新しいものづくりへつなげること

を最終目的として、高強度ゲルや形状記憶ゲルを高い空間分解能で自由造形する方法論を確立すべく、世界初の三次元ゲルプリンタの開発を行う。ゲルプリンタを評価するために、ゲルの構造解析と物性評価を駆使し、自由造形したゲルの構造と機能の相関を明らかにするとともに、開発したゲルプリンタを用いて機械やデバイスを実際に試作し、先端工業技術としての可能性を検証する。

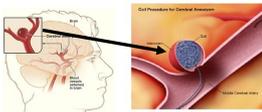
【当該分野における本研究の学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義】

DNゲルは堅いが脆い電解質ゲルと、柔らかいが良く伸びる中性ゲルを複合化することにより、それぞれのゲルの百倍以上の破壊エネルギーを実現する驚異的なゲルである。従来の合成ゲルの強度は高々数MPaであったが、DNゲルの破断強度は30MPaにも達し、生体軟骨の破断強度(3-18MPa)を大きく凌駕した。このような高強度ゲルの特性を活かした新しい人工筋肉の開発や、再生医療における構造材料への高強度ゲルの利用など、新しい展開が強く期待されるようになった。しかし、DNゲルを微細に加工し、自由な形状の部品をつくる技術が全く無いために、開発後10年が経とうとしているが産業への応用例は研究代表者の知る限り存在しない。本研究はこの状況を打破する画期的な技術としてCADでデザインした造形物を自由に合成できる世界初のゲルプリンタを開発しようとするものである。ゲルプリンタの革新性は高強度ゲルや形状記憶ゲルを数 μm オーダーの超微細構造で自由造形できるというだけではない。今やITの時代であり、例えば動脈瘤の患部のデータは3D画像として手術前に入手でき

本研究: 高強度・形状記憶ソフト&ウェット材料の 超高精度自由造形法の確立

1) 血管をプリントできると...

- ・脳動脈瘤コイル塞栓術の事前検証



コンピュータ3Dモデルや樹脂モデルによる位置確認のみでは手術効果検証、訓練は困難

プリントされた透明、かつ、柔軟なゲル血管モデルで手術効果検証や訓練が可能に！

2) 形状記憶する ソフト眼内レンズ をプリントすれば...



ることから、個々の患者の血管をゲルプリンタで印刷し、手術前の事前チェックができる(上図)他、蓄積されたビックデータから似た症例の患部を印刷して、医学研究や若い医師の訓練に活用することもできる。水晶体が濁る疾患も高齢者に多く、プラスチック製の眼内レンズが治療に用いられているが、術後は焦点調整ができない。ここに患者の眼のサイ

ズに合わせたカスタムメイドのソフト眼内レンズやソフトコンタクトレンズを印刷することが可能になれば、変形するレンズ系によって手術後の不自由を解消できる。医療について例示したが、ロボットをプリントアウトする研究もMITを中心に急展開している。ゲルプリンタはITと高分子溶液合成を橋架けするものであり、未来のものづくりに変革をもたらさう。

2. 研究の目的

研究代表者は2010年、高強度ダブルネットワークゲルの技術を駆使することによって、ゲル前駆体にUV光を照射するだけで高強度ゲルを製造できる画期的な合成方法の開発に成功した。本研究は、これまでの研究代表者の研究成果に立脚し、高強度ゲルや形状記憶ゲルを高い空間分解能で自由造形可能な、世界初の三次元ゲルプリンタを開発することを目的とする。高強度・機能性ゲルの合成と構造解析、さらに力学機能の評価の全てにおいて、先端的な研究手法を縦横に駆使することによって、空間精度としてマイクロオーダーの造形を目指す。さらに実際に人工血管やデバイスを試作することにより、その適用可能性を実証する。最終的には、ゲルプリンタによって情報科学技術と高分子ゲル技術をシームレスに統合し、未来のものづくりに変革をもたらすことを目標とする。

3. 研究の方法

世界最高強度DNゲルの合成過程を工夫し、UV照射1回で造形可能になったことから、本申請研究ではゲルの高精度自由造形法を工業へ応用することを最終目標として、DNゲルに限らず高延性ゲルや透明形状記憶ゲルの自由造形をも確立するために下記の3つのテーマを実施する。

(1) 自由造形ゲルの創製 ゲルを自由造形できる世界初のゲルプリンタの開発を行う。2次元造形から、2.5次元、3次元へと展開し、最終的には μm オーダーの空間分解能で造形する。

(2) 自由造形ゲルの高強度化と機能化 DNゲルの高強度化機構を解明し、微粒子を経て高強度ゲルを自由造形する方法論を確立し、高延性ゲルや形状記憶ゲルの自由造形を可能にする。

(3) 自由造形ゲルの応用 ゲルプリンタの工業への応用可能性を評価するために、人工血管、マイクロ流路、アクチュエータ、ソフト光学素子を試作し、その性能を評価する。

4. 研究成果

研究代表者は2010年、高強度ダブルネットワークゲルの技術を駆使することによって、ゲル前駆体にUV光を照射するだけで高強度ゲルを製造できる画期的な合成方法の開発に成功した。本研究は、これまでの研究

代表者の研究成果に立脚し、高強度ゲルや形状記憶ゲルを高い空間分解能で自由造形可能な、世界初の三次元ゲルプリンタを開発することを目的とし、高強度・機能性ゲルの合成と構造解析、さらに力学機能の評価の全てにおいて、先端的研究手法を縦横に駆使することによって、空間精度としてマイクロオーダーの造形を目指す。最終的には、ゲルプリンタによって情報科学技術と高分子ゲル技術をシームレスに統合し、未来のものづくりに変革をもたらすことを目標とする。平成25年度は下記を実施した。

(1) 【自由造形ゲルの創製】

ゲルを自由造形できる世界初のゲルプリンタの開発を進めた。

① P-DN ゲルの局所的 UV 照射自由造形法の確立

研究代表者らが開発したパーティクル・ダブルネットワークゲル (P-DN ゲル) は世界最高強度をもつ DN ゲルの合成法を簡便にできる方法として重要であることから、P-DN ゲルをゲルプリンタに適用した。工業材料として十分な強度 (圧縮破断強度 10MPa、伸張破断ひずみ 100%)、ならびにゲルの特徴としての高含水率 (含水率 90%) を達成した。

② UV 照射による 2D プリンタ機構の開発

X-Y 方向の 2D 走査が可能な機構によって、UV レーザーを照射する光学系を構築した。

③ 光ファイバーによる 2.5D 造形法の開発

光ファイバーによって局所的な UV 照射を行い、溶液中でさまざまな種類のゲルを自由造形するシステムを構築した。

④ 二光子励起 UV 重合による 3D 造形法の開発

ファイバーの先端近傍のみで重合反応を開始させる方法として二光子励起重合開始反応の適用を試みた。

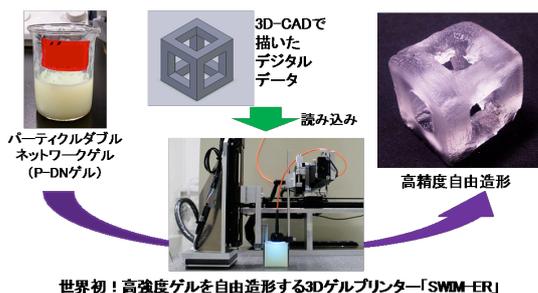


図: 光ファイバーによる UV 光の局所照射により高強度ゲルの 3D 自由造形が可能になった。[*J. Solid Mech. Mater. Eng.* (2013), 特許2015-142322]

平成 26 年度は下記を実施した。

(2) 【自由造形ゲルの高強度化と機能化】

① P-DN ゲルの強化機構の解明

P-DN ゲル内部の内部構造と力学特性の相関機構を解明した。研究代表者が独自に開発した走査型顕微光散乱 (SMILS) はゲルの内部構造の測定に特化した構造解析装置である SMILS を活かして、P-DN ゲルが高強度化する

ることの内部構造を解析した。

② 高延性付加の研究

研究代表者がゲル力学特性の新たな向上法として最近開発した、相互架橋網目構造 (ICN 構造) を持つ高延性 ICN ゲルは透明で非常に高い含水率 96% でありながら、引張破断ひずみ 600% 以上を達成している。このような新しいゲルを 3D ゲルプリンタで高精度に自由造形することを試みた。

③ 形状記憶機能の研究

研究代表者が最近開発した透明な形状記憶ゲルを 3D ゲルプリンタで高精度に自由造形することを試みた。

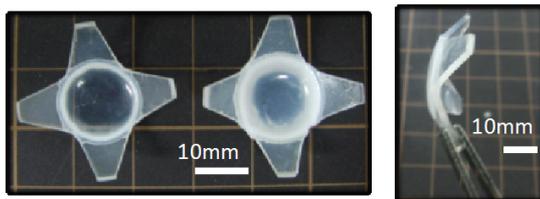


図: 透明形状記憶ゲルで作った眼内レンズのモデル [第26回高分子ゲル研究討論会, 東京大学山上会館大会議室, (2015年1月19日)にて発表]

平成 27 年度は下記を実施した。

(3) 【自由造形ゲルの応用】

① 人工血管・マイクロ流路造形への応用

本研究で開発したゲルプリンタを活用すれば、例えば患者の CT スキャンの画像データから、患者の動脈瘤部分の血管をそのままの大きさや形で、透明のゲルとして造形することが可能である。具体的にゲル人工血管を試作し、その性能を評価した。

② ソフト光学素子への応用

ゲルプリンタによって造形した高強度ゲルや形状記憶ゲルを動く機械や光学デバイスに応用することを検討した。これらは具体的にゲルプリンタで光学素子デバイスを試作し、その性能を評価した。



図: 3Dゲルプリンターで造形した人工血管モデル。外径: 4 mm、内径: 3 mm、壁厚: 0.5 mmでの造形に成功している。[日本機械学会東北支部 第51期総会・講演会, 東北大学工学部青葉記念会館, (2016年3月11日)にて発表]

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 32 件)

① Kumkum Ahmed, Yosuke Watanabe, Tomoya Higashihara, Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga, Takaya Sato, Masato Makino, Masaru Kawakami, Hidemitsu Furukawa, “Investigation of mechanical properties and internal structure of novel ionic double-network gels and comparison with conventional hydrogels”, *Microsystem Technologies* 22 (1), p17-24, (January 2016), DOI 10.1007/s00542-015-2630-4

② 山本 晃己, 日出間 るり, 宮 瑾, 古川英光, “導電性を持つ形状記憶ゲルのジュール熱制御”, *日本機械学会論文集A編 Vol. 79* (2013) No. 800, pp512-pp516 (2013), (Published online: 25 April 2013) DOI: <http://dx.doi.org/10.1299/kikaia.79.512>

③ Zi Liang Wu, Md. Arifuzzaman, Takayuki Kurokawa, Khoa Le, Jian Hu, Tao Lin Sun, Hidemitsu Furukawa, Hiroyasu Masunaga, Jian Ping Gong, “Supramolecular Assemblies of a Semirigid Polyanion in Aqueous Solutions”, *Macromolecules*, 2013, 46 (9), pp 3581-3586 (April 18, 2013) DOI: 10.1021/ma400428n

[学会発表] (計 136 件)

① 古川英光, 「3D プリンターと高分子」, 高分子分析討論会第 20 回記念大会, つくば国際会議場 (茨城県), 公益社団法人日本分析化学 高分子分析研究懇談会, (2015 年 10 月 27 日)

② 古川英光, 「3D ゲルプリンターが開拓する「化学」×「機械」のオープンイノベーション」, TIA N-MEMS/MEMS 協議会フォーラム, パシフィコ横浜 展示ホール (神奈川県), (2014 年 4 月 25 日)

③ 古川英光, 「ゲルおよびゴム材料の不連続進化-ネットワーク構造の制御と機能-」, 13-1 ポリマーフロンティア 21, 東工大蔵前会館 (東京都), (2013 年 4 月 12 日)

[図書] (計 22 件)

① 渡邊洋輔, 古川英光, 「3D ゲルプリンターの開発 -3D プリンターブームの中で活躍するゲル」, *ゲルっていいじゃない-ゲルの製造と応用に向けて-*, p361-p368, 株式会社テクノシステム, (2016 年 3 月 12 日)

② 古川英光, 「3D ゲルプリンターが先導する化学系メイカーズ革命」, *機能材料*, Vol. 34, 9 月号, p31-p36 シーエムシー出版, (2014

年 9 月)

③ 渡邊洋輔, 古川英光, 「ソフトマターの動的散乱」, *高分子ナノテクノロジーハンドブック*, p634-p644 NTS, (2014. 3)

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 2 件)

名称: 3D プリンター用ゲル材料
発明者: 古川英光、川上勝、宮瑾、齊藤梓、田勢泰士
権利者: 国立大学法人 山形大学
種類: 特許
番号: 2015-142322
出願年月日: 2015 年 7 月 16 日
国内外の別: 国内

名称: 液体移動制御用バルブ
発明者: 古川英光、宮瑾、新井正徳、カビルムハマドハスナット、牧野真人
権利者: 国立大学法人 山形大学
種類: 特許
番号: 2015-44994
出願年月日: 2015 年 3 月 6 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等
・ 山形大学研究者情報
<http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/index.jsp>
・ 古川研究室ホームページ
<http://furukawa.yz.yamagata-u.ac.jp>
・ ソフト&ウェットマター工学研究室 facebook
<https://www.facebook.com/swelbook>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 英光 (Hidemitsu, Furukawa)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 50282827

(2) 研究分担者 なし
()

研究者番号:

(3) 連携研究者 なし
()

研究者番号: